

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-037024

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.Cl.

H01G 9/00  
H01G 9/028

(21)Application number : 2002-208416

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 05.08.1999

(72)Inventor : HOSOKAWA TOMOKO  
SHIMAMOTO YUKARI  
OZAWA MASATO

(30)Priority

Priority number : 11032394 Priority date : 10.02.1999 Priority country : JP

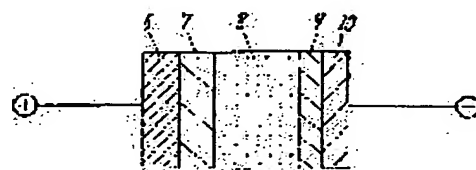
## (54) METHOD OF MANUFACTURING SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a solid electrolytic capacitor using a polymerization solution for forming a solid electrolyte with which a large capacitance can be achieved, an impedadance characteristic in a high-frequency range can be improved, and electrolytic polymerization time can be shortened while maintaining a leakage current characteristic.

SOLUTION: An anionic surfactant of a molecular weight of 180 or larger, having a polymeric monomer and an alkyl group or an aromatic ring is mixed beforehand, and water, which is main solvent, is added to the mixture to obtain a solution. A pH regulator is added to adjust the solution to be pH 5 or lower, and thus a polymerization solution for forming a solid electrolyte is prepared. By using the polymerization solution, a solid electrolytic layer 8 is formed on a dielectric oxide film 7 formed on a surface of valve action metal by electrolytic polymerization so that the anionic surfactant is selectively taken in the solid electrolyte as a dopant.

5 アルミニウム電極箔  
7 誘電体酸化皮膜  
8 固体電解質層  
9 コーボン層  
10 銀 層



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-37024

(P2003-37024A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51) Int.Cl.

H 0 1 G 9/00  
9/028

識別記号

F I

H 0 1 G 9/24  
9/02

テームト\*(参考)

C

3 3 1 H

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-208416(P2002-208416)  
 (62) 分割の表示 特願平11-222406の分割  
 (22) 出願日 平成11年8月5日(1999.8.5)  
 (31) 優先権主張番号 特願平11-32394  
 (32) 優先日 平成11年2月10日(1999.2.10)  
 (33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000005821  
 松下電器産業株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (72) 発明者 細川 知子  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内  
 (72) 発明者 島本 由賀利  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内  
 (74) 代理人 100097445  
 弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 大容量化と高周波領域でのインピーダンス特性を改善することができ、かつ漏れ電流特性を維持しつつ電解重合時間を短縮することのできる固体電解質形成用重合液を用いた固体電解コンデンサの製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 重合性モノマーとアルキル基または芳香族環を有した分子量が180以上のアニオン系界面活性剤をあらかじめ混合し、この混合物に主溶媒である水を加えて溶液とし、この溶液にpH5以下になるようにpH調整剤を添加するようにして固体電解質形成用重合液を調製し、この固体電解質形成用重合液を用いて、弁作用金属の表面に形成された誘電体酸化皮膜7上に電解重合によりアニオン系界面活性剤が固体電解質中に選択的にドーパントとして取り込まれるように固体電解質層8を形成するようにした製造方法である。

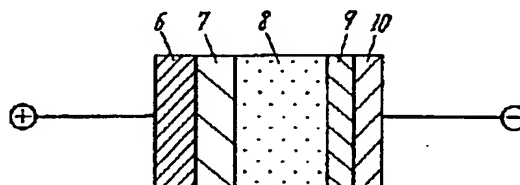
6 アルミニウムエッチド箔

7 誘電体酸化皮膜

8 固体電解質層

9 カーボン層

10 銀層



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性モノマーとアルキル基または芳香族環を有した分子量が180以上のアニオン系界面活性剤をあらかじめ混合し、この混合物に主溶媒である水を加えて溶液とし、この溶液にpH5以下になるようにpH調整剤を添加するようにして固体電解質形成用重合液を調製し、この固体電解質形成用重合液を用いて、井作用金属の表面に形成された誘電体酸化皮膜上に上記アニオン系界面活性剤が固体電解質中に選択的にドーパントとして取り込まれるように電解重合により固体電解質層を形成するようにした固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】 固体電解質層を形成する前に、pH2以下の硝酸マンガンス溶液に浸漬し、これを熱分解することによって誘電体酸化皮膜層上にマンガ산화物層を形成するようにした請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項3】 硝酸マンガンス溶液に添加するpH調整剤が酸である請求項2に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体電解質形成用重合液を用いた固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】最近の電子機器のデジタル化に伴い、これらに使用されるコンデンサも高周波領域においてインピーダンスが低く、小形大容量化したものへの要求が高まっている。従来、このような高周波領域用として使用されるコンデンサとしては、プラスチックフィルムコンデンサ、マイカコンデンサ、積層セラミックコンデンサなどが用いられている。また、その他にアルミニウム乾式電解コンデンサやアルミニウムまたはタンタル固体電解コンデンサなどがあり、上記アルミニウム乾式電解コンデンサでは、エッチングを施した陽・陰極アルミニウム箔をセパレータを介して巻き取り、液体の電解質を用いている。

【0003】また、アルミニウムやタンタル固体電解コンデンサでは上記アルミニウム乾式電解コンデンサの特性改良のため電解質の固体化がなされており、この固体電解質形成には硝酸マンガンス溶液に陽極体を浸漬し、これを250～350℃前後の高温炉中にて熱分解してマンガ산화物層を形成している。このコンデンサの場合、電解質が固体のために高温における電解質の流出やドライアップによる容量低減、低温域での凝固から生じる機能低下などの欠点がなく、液状電解質と比べて良好な周波数特性、温度特性を示すものである。

【0004】また、近年では固体電解質の高電導化のためにピロール、チオフェンなどの重合性モノマーを重合させて導電性高分子とし、これを固体電解質とする固

体電解コンデンサが実用化されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記固体電解質に導電性高分子を用いたコンデンサの固体電解質形成方法の1つとして、井作用金属の誘電体酸化皮膜の表面にマンガ산화物または導電性高分子等の導電性材料からなるプレコート層を形成した後、重合性モノマーを含む重合液中で外部電極から給電を行って導電性高分子の固体電解質を形成する電解重合があり、これによって比較的短時間で安定的に特性の良い固体電解コンデンサを作製することが可能である。また、固体電解コンデンサの生産においては、電解重合の重合速度を上げて固体電解質の形成に要する時間を低減することにより、さらに生産性を向上させることが可能である。

【0006】しかしながら電解重合の重合速度を上げる方法としては、重合温度を上げる、重合電圧を上げる等の方法が考えられるが、重合温度を上げた場合には、重合性モノマーの揮発が起こり易くなり、重合液組成が不安定となる等の問題があり、また重合電圧を上げる場合には、水を含む重合液中では、水の電気分解等の重合とは異なる別の反応も起こり易くなるために重合効率が低下し、また水の電気分解等で発生する気泡が付着することによるインピーダンス悪化現象などの問題が見られ、コンデンサとして安定的に優れた製品特性を示し、かつ電解重合速度を上げることは困難であった。

【0007】また、固体電解質の一部としてマンガ산화物を用いる場合においては、マンガ산화物を形成する際に従来の熱分解方法では、その高温処理のために誘電体酸化皮膜が損傷して漏れ電流が大きくなる現象が見られ、さらに固体電解質の一部として形成されるマンガ산화物は電極体内部まで被覆されにくいために、容量引き出し率が低いものとなってしまう、インピーダンス特性も悪くなるという問題があった。

【0008】本発明は従来のこのような課題を解決し、性能向上と電解重合時間の低減を同時に実現することができる固体電解質形成用重合液を用いた固体電解コンデンサの製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、重合性モノマーとアルキル基または芳香族環を有した分子量が180以上のアニオン系界面活性剤をあらかじめ混合し、この混合物に主溶媒である水を加えて溶液とし、この溶液にpH5以下になるようにpH調整剤を添加するようにして固体電解質形成用重合液を調製し、この固体電解質形成用重合液を用いて、井作用金属の表面に形成された誘電体酸化皮膜上に上記アニオン系界面活性剤が固体電解質中に選択的にドーパントとして取り込まれるように電解重合により固体電解質層を形成するようにした製造方法である。

【0010】この本発明により、耐脱ドーブ性に優れるアニオン系界面活性剤を固体電解質中にドーパントとして選択的に取り込ませることによって重合速度が向上し、かつ初期および高温高湿中にコンデンサを放置するような条件下でもインピーダンス特性の優れた固体電解コンデンサを作製することが可能となる。

【0011】これは、水を含む固体電解質形成用重合液中にアニオン系界面活性剤が存在することにより、アニオン系界面活性剤が重合性モノマーを取り込んだミセル構造をとると考えた場合、界面活性剤としてアニオン系材料を用いて重合膜を形成する陽極側に引き寄せ易くすることによって重合速度向上効果があり、また重合性モノマーと近傍に存在するアニオン系界面活性剤が重合膜中にドーパントとして取り込まれ易くなるためにインピーダンス特性の優れた固体電解コンデンサが得られるものと考えられる。

【0012】また、固体電解質形成用重合液中にアニオン系界面活性剤が2種類以上存在する場合は、重合性モノマーとなじみやすい材料が選択的に取り込まれると考えられるため、より取り込まれ易い材料にアルキル基および芳香族環を持ち、分子量が180以上の材料を用いることにより、インピーダンス特性の優れた固体電解コンデンサを得ることができる。また、pH調整剤がアニオン系界面活性剤である場合も考えられるが、上記理由と同様でより取り込まれ易い材料にアルキル基および芳香族環を持ち、分子量が180以上の材料を用いることにより、インピーダンス特性の優れた固体電解コンデンサを得ることができる。

【0013】また、pH調整剤としてアルキルリン酸エステル、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸等のアルキル基または芳香族環を有する酸を用いることにより、リン酸や硫酸等の酸を用いた場合と比較して、井作用金属の誘電体酸化皮膜に対する化学的ストレスを少なくする等の効果があり、優れた漏れ電流特性、インピーダンス特性を得ることができる。

【0014】また、固体電解質の一部としてマンガ酸化物をを用いる場合においては、マンガ酸化物を形成する際に井作用金属表面に形成された誘電体酸化皮膜をpH調整剤を添加することによりpH2以下とした硝酸マンガ水溶液に浸漬し、これを熱分解することによってマンガ酸化物層を形成することにより、生成したマンガ酸化物の粒子径が小さく、均質に形成されるため、誘電体酸化皮膜のより小さな細孔内部まで被覆することができ、これにより誘電体酸化皮膜の劣化も防止することができる。

【0015】また、粒子径が均一で小さなマンガ酸化物により広範囲にわたって被覆されるため、その後の低pHの固体電解質形成用重合液による電解重合膜との密着性も改善できる。特に、硝酸・塩酸・硫酸・磷酸・硼酸・酢酸・磷酸エステルなどを添加した低pHの硝酸マ

ンガン水溶液を熱分解することにより、微少で均一なマンガ酸化物を形成するため、熱分解時のNO<sub>x</sub>ガス発生パスが確保でき、誘電体酸化皮膜へのストレスが少ないために漏れ電流の抑制効果が見られ、さらに被覆率が上がるために容量引き出し率の優れた固体電解コンデンサを得ることができるものである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明の具体的な実施の形態について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0017】（実施の形態1）

（実施例1）図1は本発明の実施の形態による固体電解コンデンサの構成を示す断面図であり、まず陽極としてリードをつけた3mm×4mmのアルミニウムエッチド箔6を使用した。これに3%アジピン酸アンモニウム水溶液を用いて印加電圧12V、水溶液温度70℃で60分間陽極酸化を行うことにより、アルミニウムエッチド箔6の表面に誘電体酸化皮膜7を形成した。その後、pHが3.73である硝酸マンガ30%水溶液に浸漬して自然乾燥させた後、300℃で10分間熱分解処理を行うことにより、固体電解質層8の一部となるマンガ酸化物層を形成した。

【0018】次に、ピロールモノマー0.5mol/Lとプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム0.1mol/Lをあらかじめ混合した後に溶媒である水とpH調整剤としてのプロピルリン酸エステルを添加してpHを2に調整した固体電解質形成用重合液を作製し、この重合液中で重合開始用電極を素子表面に近接させ、液温度30℃、重合電圧3Vで電解重合を行って固体電解質層8を形成した。その後、陰極引き出し層としてコロイダルカーボン懸濁液を塗布、乾燥することによって得られるカーボン層9および銀ペーストを塗布乾燥することによって得られる銀層10を形成し、カーボン層9と銀層10を併せて陰極引き出し部とした。その後、エポキシ樹脂により外装して10個の固体電解コンデンサを完成させた。この固体電解コンデンサの定格電圧は6.3Vである。

【0019】（実施例2）図1は本発明の実施の形態による固体電解コンデンサの構成を示す断面図であり、陽極としてリードをつけた3mm×4mmのアルミニウムエッチド箔6を使用した。これに3%アジピン酸アンモニウム水溶液を用いて印加電圧12V、水溶液温度70℃で60分間陽極酸化を行うことにより、アルミニウムエッチド箔6の表面に誘電体酸化皮膜7を形成した。その後、pHが3.73である硝酸マンガ30%水溶液にpH調整剤である硝酸を添加してpHを2とした溶液に浸漬して自然乾燥させた後、300℃で10分間熱分解処理を行うことにより、固体電解質層8の一部となるマンガ酸化物層を形成した。

【0020】次に、ピロールモノマー0.5mol/L

とプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム0.1mol/Lをあらかじめ混合した後に溶媒である水とpH調整剤としてのプロピルリン酸エステルを添加してpHを2に調整した固体電解質形成用重合液を作製し、この重合液中で重合開始用電極を素子表面に近接させ、液温度3.0℃、重合電圧3Vで電解重合を行って固体電解質層8を形成した。その後、陰極引き出し層としてコロイダルカーボン懸濁液を塗布、乾燥することによって得られるカーボン層9および銀ペーストを塗布乾燥することによって得られる銀層10を形成し、カーボン層9と銀層10を併せて陰極引き出し部とした。その後、エポキシ樹脂により外装して10個の固体電解コンデンサを完成させた。この固体電解コンデンサの定格電圧は6.3Vである。

【0021】（実施例3）実施例2において、硝酸を添加して硝酸マンガ30%水溶液のpHを1.5に調整した以外は実施例2と同じ方法で固体電解コンデンサ10個を作製した。

【0022】（実施例4）実施例2において、硝酸を添加して硝酸マンガ30%水溶液のpHを1に調整した以外は実施例2と同じ方法で固体電解コンデンサ10個を作製した。

【0023】（実施例5）実施例2において、硝酸を添加して硝酸マンガ30%水溶液のpHを0.5に調整した以外は実施例2と同じ方法で固体電解コンデンサ10個を作製した。

【0024】（実施例6）実施例2において、硝酸を添加して硝酸マンガ30%水溶液のpHを0.3に調整した以外は実施例2と同じ方法で固体電解コンデンサ10個を作製した。

【0025】（実施例7）実施例2において、硝酸を添加して硝酸マンガ30%水溶液のpHを0.1に調整した以外は実施例2と同じ方法で固体電解コンデンサ10個を作製した。

【0026】（実施例8）実施例2において、硝酸を添加して硝酸マンガ30%水溶液のpHを0以下に調整した以外は実施例2と同じ方法で固体電解コンデンサ10個を作製した。

【0027】（実施例9）実施例2において、硫酸を添加して硝酸マンガ30%水溶液のpHを0以下に調整した以外は実施例2と同じ方法で固体電解コンデンサ10個を作製した。

【0028】（実施例10）実施例2において、塩酸を添加して硝酸マンガ30%水溶液のpHを0以下に調整した以外は実施例2と同じ方法で固体電解コンデンサ10個を作製した。

【0029】（比較例1）実施例1と同様に、陽極としてリードをつけた3mm×4mmのアルミニウムエッチド箔6を使用し、これに3%アジピン酸アンモニウム水溶液を用いて印加電圧12V、水溶液温度70℃で60

分間陽極酸化を行うことにより、アルミニウムエッチド箔6の表面に誘電体酸化皮膜7を形成した。その後、pHが3.73である硝酸マンガ30%水溶液中に浸漬して自然乾燥させた後300℃で10分間熱分解処理を行うことにより、固体電解質層8の一部となるマンガ酸化物層を形成した。

【0030】次に、ピロールモノマー0.5mol/Lとプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム0.1mol/Lをあらかじめ混合した後に溶媒である水を混合して固体電解質形成用重合液を作製し、この重合液中で重合開始用電極を素子表面に近接させ、液温度3.0℃、重合電圧3Vで電解重合を行って固体電解質層8を形成した。その後、陰極引き出し層としてコロイダルカーボン懸濁液を塗布、乾燥することによって得られるカーボン層9および銀ペーストを塗布乾燥することによって得られる銀層10を形成し、カーボン層9と銀層10を併せて陰極引き出し部とした。その後、エポキシ樹脂により外装して10個の固体電解コンデンサを完成させた。この固体電解コンデンサの定格電圧は6.3Vである。

【0031】（比較例2）実施例1と同様に、陽極としてリードをつけた3mm×4mmのアルミニウムエッチド箔6を使用し、これに3%アジピン酸アンモニウム水溶液を用いて印加電圧12V、水溶液温度70℃で60分間陽極酸化を行うことによりアルミニウムエッチド箔6の表面に誘電体酸化皮膜7を形成した。その後、pHが3.73である硝酸マンガ30%水溶液にpH調整剤である硝酸を添加してpHを2とした溶液に浸漬して自然乾燥させた後、300℃で10分間熱分解処理を行うことにより、固体電解質層8の一部となるマンガ酸化物層を形成した。

【0032】次に、ピロールモノマー0.5mol/Lとプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム0.1mol/Lをあらかじめ混合した後に溶媒である水を混合して固体電解質形成用重合液を作製し、この重合液中で重合開始用電極を素子表面に近接させ、液温度3.0℃、重合電圧3Vで電解重合を行って固体電解質層8を形成した。その後、陰極引き出し層としてコロイダルカーボン懸濁液を塗布、乾燥することによって得られるカーボン層9および銀ペーストを塗布乾燥することによって得られる銀層10を形成し、カーボン層9と銀層10を併せて陰極引き出し部とした。その後、エポキシ樹脂により外装して10個の固体電解コンデンサを完成させた。この固体電解コンデンサの定格電圧は6.3Vである。

【0033】また、上記実施例1～10および比較例1、2により作製した固体電解コンデンサのエージングを行い、その後固体電解コンデンサの初期特性を測定した。これらの結果の平均値を（表1）に示す。

【0034】

【表1】

コンデンサ定格電圧：6.3V

	静電容量 ( $\mu\text{F}$ ) ±120%	漏れ電流 (nA)	インピーダンス ( $\text{m}\Omega$ ) ±100k%	ESR ( $\text{m}\Omega$ ) ±100k%
実施例1	11.0	118	55	35
実施例2	12.2	106	53	34
実施例3	12.4	99	53	34
実施例4	12.8	80	51	33
実施例5	13.0	75	47	32
実施例6	13.0	68	41	31
実施例7	13.1	64	40	29
実施例8	13.2	58	40	29
実施例9	13.2	65	41	30
実施例10	13.3	57	43	31
比較例1	9.9	110	63	41
比較例2	9.1	82	72	43

10

【0035】上記比較例1および実施例1と比較例2および実施例2の比較により、pH調整剤を添加して硝酸マンガン水溶液のpHを2以下にすることにより、容量引き出し率、漏れ電流特性および高周波領域でのインピーダンス・ESR特性の優れたものが得られるものである。また、実施例1～10と比較例1、2の比較により、電解重合時のpHを2にすることによって、優れた容量引き出し率、漏れ電流特性、インピーダンス特性が得られることが分かる。

【0036】この優れた特性は、pH調整剤を添加することによりpH2以下とした硝酸マンガン水溶液に浸漬し、これを熱分解することによってマンガン酸化物層を形成した後に、固体電解質形成用重合液を用いて電解重合することにより導電性高分子層を形成すると、このようにして熱分解されたマンガン酸化物の生成する粒子径が小さく、均質に形成されるため、誘電体酸化皮膜のより小さな細孔内部まで被覆することができ、これにより誘電体酸化皮膜の劣化も防止することができるものである。

【0037】また、粒子径が均一で小さなマンガン酸化物により広範囲にわたって被覆されるため、その後の低pH重合液による電解重合膜との密着性も改善できる。特に、硝酸・塩酸・硫酸・リン酸・硼酸・酢酸・磷酸エステルなどの酸を添加した低pH硝酸マンガン水溶液を熱分解することにより、微量で均一な二酸化マンガンを形成するため、熱分解時のNO<sub>x</sub>ガス発生パスが確保でき、誘電体酸化皮膜へのストレスが少ないために漏れ電流の抑制効果が見られ、さらに被覆率が上がるために容量引き出し率の優れた固体電解コンデンサを得ることができるものである。

【0038】なお、上記実施の形態1では、陽極として弁作用金属のアルミニウムを使用した固体電解コンデンサについてのみ述べたが、本発明はこれに限定されるものではなく、外表面に誘電体酸化皮膜を有する弁作用金属であるタンタル、ニオブ、チタン等の他の物質でも同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0039】また、上記実施の形態1では導電性高分子を構成する重合性モノマーとしてピロールを使用した場

合についてのみ述べたが、本発明はこれに限定されるものではなく、導電性高分子を構成するモノマーとしてチオフェン、アニリンあるいはその誘導体等の他の物質でも同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0040】また、上記実施の形態1では、固体電解質層の一部であるプレコート層としてマンガン酸化物を用いた場合についてのみ述べたが、本発明はこれに限定されるものではなく、導電性高分子等の他の導電性材料をプレコートとして用いた場合においても同様の効果が得られることは言うまでもない。

#### 【0041】

【発明の効果】以上のように本発明は、重合性モノマーとアルキル基または芳香族環を有した分子量が180以上のアニオン系界面活性剤をあらかじめ混合し、この混合物に主溶媒である水を加えて溶液とし、この溶液にpH5以下になるようにpH調整剤を添加するようにして固体電解質形成用重合液を調製し、この固体電解質形成用重合液を用いて、弁作用金属の表面に形成された誘電体酸化皮膜上に電解重合によりアニオン系界面活性剤を固体電解質中に選択的にドーパントとして取り込まれるように固体電解質層を形成するようにしたものであり、耐脱ドーブ性に優れるアニオン系界面活性剤が固体電解質中にドーパントとして選択的に取り込ませることによって重合速度を向上し、かつ初期および高温高湿中にコンデンサを放置するような条件下でもインピーダンス特性の優れた固体電解コンデンサを作製することが可能となり、その結果として、容量引き出し率、漏れ電流特性および高周波領域でのインピーダンス・ESR特性の優れた固体電解コンデンサを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

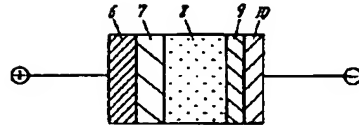
【図1】本発明の実施の形態1による固体電解コンデンサの構成を示す断面図

#### 【符号の説明】

- 6 アルミニウムエッチド箔
- 7 誘電体酸化皮膜
- 8 固体電解質層
- 9 カーボン層
- 10 銀層

【図1】

- 6 アルミニウムエッチド層
- 7 誘電体酸化皮膜
- 8 固体電解質層
- 9 カーボン層
- 10 銀層



フロントページの続き

(72)発明者 小澤 正人  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内